# UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

# TRIPHENYLBROMMETHAN

AUF

# NATRIUMACETESSIGESTER.

---

**INAUGURAL-DISSERTATION**

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN

DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

**HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTAET**

DER

UNIVERSITÆT FREIBURG IM BREISGAU

VON

ALFRED KOELLIKER

AUS

WUERZBURG.

WUERZBURG

BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI

1883.

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. *J. Wislicenus* ausgeführt.

Es sei mir gestattet, bei dieser Gelegenheit meinem hochverehrten Lehrer für die mir in so reichlichem Maasse zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0081

Die Versuche, welche ich auf den folgenden Blättern beschrieben habe, wurden mir von Herrn Professor Dr. *Wislicenus* übertragen, um die Kenntniss derjenigen Derivate des Acetessigesters, welche Reste der aromatischen Reihe enthalten, zu erweitern. Schon bei der Wiederaufnahme der Acetessigestersynthesen im Würzburger Laboratorium in den siebziger Jahren, war durch die Reaction zwischen Natriumacetessigester und Benzylchlorid, beziehungsweise Benzoylchlorid, die Möglichkeit erwiesen, den in der Fettreihe zu ganz ungeahnten Resultaten führenden, vielfach und oft verwendeten Körper auch dazu zu benützen, um Glieder darzustellen, die theils als Uebergang der fetten Verbindungen zu den Benzolderivaten betrachtet werden konnten, theils durch weitere Verarbeitung dieser, zu neuen Klassen von Benzolderivaten zu gelangen, welche auf anderen Wegen nicht darstellbar waren.

Da derartige Versuche nunmehr auch in weiteren Kreisen und in der neuesten Zeit[1]) wieder mit schönen

[1]) Berl. Ber. XVI, 275, 486, 511, 651.

Erfolgen angestellt wurden, zudem dieselben noch nicht abgeschlossen sind, muss ich darauf verzichten, die einzelnen seither bekannt gewordenen aromatisch-substituirten Acetessigesterderivate aufzuführen, oder die Richtungen anzugeben, nach welchen hier sich die betreffenden Körper als besonders reactionsfähig erwiesen haben.

Es existirt eine solche Mannigfaltigkeit der Zersetzungsprocesse, wie sie in der Fettreihe, in den stets nach denselben Regeln verlaufenden Substitutions- und Spaltungsvorgängen des Acetessigesters nicht vorkömmt, und die in ihrer Art nahezu ausschliesslich durch die Natur des eingeführten Radicales bedingt wird. Bis jetzt war es noch nicht untersucht worden, ob die zwischen Natriumacetessigester und Benzylchlorid verlaufende Reaction, welche unter Abscheidung von Chlornatrium zu einer wirklichen Kohlenstoffsynthese führt, auch dann noch eintritt, wenn das Halogenatom an ein Kohlenstoffatom angelagert ist, welches keine Valenz mehr durch Wasserstoff gesättigt hat, sondern welches mit drei Benzolkohlenstoffatomen in Bindung befindlich ist. Dass bei einem solchen tertiären Kohlenstoffatom in Bezug auf die Energie, mit welcher das Radical die vierte Valenz gegen Kohlenstoff zu sättigen streben würde, die Phenylgruppen einen andern Einfluss üben, wie die Methylgruppen im tertiären Isobutyljodür, war vorauszusehen. In der That sind auch die in Folgendem beschriebenen Reactionen so eigner Art, dass eine definitive Erklärung derselben bis jetzt noch nicht

versucht werden konnte. Bis zu der sonst noch geplanten Untersuchung der zu erwartenden kohlenstoffreicheren Abkömmlinge des Triphenylmethans konnte ich leider zunächst nicht gelangen, da mich äussere Verhältnisse veranlassten, von der Fortsetzung der Versuche abzustehen.

Als Ausgangsmaterial diente mir das durch die *Döbner'*schen Synthesen, und als Muttersubstanz für die Phtaleïne und die grosse Gruppe der Rosanilinfarbstoffe genugsam bekannte Triphenylmethan. Es wurde von *Kekulé* und *Franchimont*[1]) entdeckt, welche dasselbe aus Benzalchlorid und Quecksilberdiphenyl darstellten, ausführlicher wurde es von *Hemilian*[2]) untersucht, welcher die von *Schrank* beobachtete Bildungsweise aus Benzhydrol und Benzol zu einer ergiebigen Darstellungsmethode ausbildete, die Untersuchungen von *Kekulé* und *Franchimont* über die Nitroprodukte ergänzte und das merkwürdige Verhalten des Triphenylmethans, bei der Oxydation in Triphenylmethancarbinol überzugehen, bestätigte.

In neuerer Zeit haben *Friedel* und *Crafts*[3]) eine interessante Bildungsweise aus Benzol, Chloroform und Aluminiumchlorid angegeben, durch welche sie eine ziemlich gute Ausbeute erhielten. *Emil* und *Otto Fischer*[4]) benutzten die eben erwähnte Methode

[1]) Berl. Ber. 5, 907.
[2]) Berl. Ber. 7, 1204.
[3]) Compt. rend. 1877, 1450.
Jahresberichte 1877, 321.
[4]) Ann. Chem. u. Pharm. 194, 252.
Jahresberichte 1878, 478.
Richter's Lehrb. d. org. Chemie 1880, 705.

des Oefteren zur Darstellung des Rosanilins und geben folgende Mengenverhältnisse an. Sie wenden auf 200 gr Chloroform 700 gr Benzol an; die zur Darstellung des Triphenylmethans verbrauchte Menge Aluminiumchlorid ist nicht genannt.

In neuester Zeit[1]) arbeiten *Friedel* und *Crafts* mit 1000 gr Benzol, 200 gr Chloroform und 300 gr Aluminiumchlorid, in 4—5 Portionen zugesetzt, wobei sie 40 gr Diphenylmethan, 150 gr Triphenylmethan und 50 gr kohlige Rückstände erhielten. *E.* und *O. Fischer* erhielten aus 700 gr Chloroform, nach den schon erwähnten Mengenverhältnissen 200 gr Triphenylmethan und 140 gr Diphenylmethan. *C. Vincent* gewann bei einer Operationsdauer von 2 Stunden unter gelinder Erwärmung aus 100 gr Chloroform, 1000 gr Benzol, 80 gr Aluminiumchlorid, 67 gr Triphenylmethan und 10 gr Diphenylmethan. *Schwarz*[2]) endlich erwähnt, man solle ein Gemenge von 100 gr Benzol, 70 gr Chloroform und 15—20 gr Aluminiumchlorid anwenden; von seiner Ausbeute an Triphenylmethan gibt er nichts in seiner Arbeit an.

Nach Anwendung der Methoden und Mengenverhältnisse von *E.* und *O. Fischer* und *Schwarz* gelangte ich bei meiner Arbeit zu folgender Darstellungsweise des Triphenylmethans.

Zu 400 gr Chloroform, 1400 gr Benzol werden nach und nach 500 gr Aluminiumchlorid hinzugefügt,

---

[1]) Berl. Ber. XV, 3.
Bull. soc. chim. 37, 6—11.

[2]) Berl. Ber. XIV, 1516.

es findet eine äusserst heftige Salzsäure-Entwickelung statt, und die ganze Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark, die anfangs klare Flüssigkeit wird gelblich, dann dunkelbraun und dickflüssig; nach ungefähr zwei Stunden ist die Einwirkung beendigt, die Salzsäureentwickelung hat aufgehört, und das Ganze raucht nur noch. Nach dem Erkalten giesst man die ganze Masse in kleineren Portionen in eine mit salzsäurehaltigem Wasser gefüllte Schale ein, um die gebildeten Aluminiumverbindungen zu zersetzen. Beim jeweiligen Eingiessen findet ein lebhaftes Aufbrausen und eine heftige Salzsäureentwickelung statt. Auf der Oberfläche des Wassers scheidet sich eine, noch unverändertes Benzol enthaltende ölige Schicht ab; beim Eingiessen des Reaktionsgemisches erwärmt sich das Wasser so stark, dass das Benzol nach kurzer Zeit verdampft ist, und man die triphenylmethanhaltige ölige Schicht zurückbehält. Dieselbe wird mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, um alle Aluminiumverbindungen zu entfernen. Man entfernt hierauf das Wasser am zweckmässigsten mittelst eines Hebers und befreit den Rückstand durch Kochen auf dem Sandbade möglichst vom Wasser, da man sonst beim Destilliren ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu befürchten hat. Beim Erkalten wird nun der Inhalt der Schale äusserst zähe, fast fest. Man schmilzt denselben, bringt ihn in Retorten und destillirt. Unterhalb 200° geht äusserst wenig, ca. 10 gr Diphenylmethan über. Das Thermometer steigt auf 350° und reines Triphenylmethan destillirt als grün-

gelbes Oel über. Man unterbricht die Destillation, entfernt das Thermometer und destillirt weiter. Das übergehende Oel erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen. Man reinigt das Triphenylmethan durch mehrmaliges Destilliren und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol. In den Retorten bleibt eine äusserst spröde, schwarze, gaskohlenähnliche Masse zurück, die nicht weiter verarbeitet wird. Die Ausbeute beträgt aus 800 gr Chloroform, 2800 gr Benzol und 1000 gr Aluminiumchlorid, 250 gr reines Triphenylmethan. Aus concentrirten alkoholischen Lösungen erhält man das Triphenylmethan in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, aus verdünnten Lösungen krystallisirt es in wohlausgebildeten weissen Nadeln, welche büschelförmig gruppirt sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 92,5°. *Zagemensci* gibt denselben auf 93° an. Die Benzolverbindung des Triphenylmethans krystallisirt in Rhomboedern, die aber an der Luft leicht verwittern[1]).

Um das Tryphenylcarbinradical $(C_6H_5)_3C-$ bei den folgenden Synthesen zu verwenden, schien es am geeignetsten die zwischen organischen Natriumverbindungen und den Halogenderivaten stattfindende Reaktion zu benützen, und am leichtesten erhältlich sollte nach den in der Literatur vorhandenen Angaben das Bromid des Triphenylmethans sein. Zur Darstellung desselben wurde nach der von *Schwarz* angegebenen Weise[2]) verfahren, jedoch waren die

[1]) Kekulé u. Franchimont, Berl. Ber. V, 907.
[2]) Berl. Ber. XIV, 1516.

Resultate so schlecht, dass man zu einer andern Darstellungsweise greifen musste, doch seien die Erfolge des Arbeitens nach der *Schwarz*'schen Methode in Folgendem erwähnt.

*Schwarz* liess auf Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff gelöst, Brom in gleichen Lösungsmitteln im Sonnenlichte einwirken, und will hiebei nur Triphenylbrommethan erhalten haben. Bei den von mir angestellten Versuchen verfuhr ich genau nach *Schwarz*, bemerkte ebenfalls, dass sich die Triphenylmethanlösung jedesmal nach dem Eintragen der Bromlösung entfärbte und nur zum Schlusse der Reaction eine etwas röthliche Färbung blieb. Während der ganzen Einwirkung des Broms entwich massenhaft Bromwasserstoffsäure. Der Schwefelkohlenstoff wurde hierauf auf dem Wasserbade abdestillirt, und die Flüssigkeit über Paraffin zum Krystallisiren stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bemerkte man zweierlei Krystallformen, sehr schön ausgebildete Krystalle von Triphenylbrommethan, welche jedoch mit spröden grünschwarzen Nadeln verwachsen waren. Diese Verunreinigung des Triphenylbrommethans liess sich nur durch langwieriges Umkrystallisiren und Auslesen der schliesslich hellgelb gewordenen verfilzten Nadeln isoliren. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 217°—218°.

Die Analyse ergab:

I. 0,2440 gr Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,01778 gr $H_2O$ und 0,1219 gr $CO_2$.

II. 0,2237 gr Substanz gaben 0,058 gr $H_2O$ und 1,1195 gr $CO_2$.

III. 0,2137 gr Substanz gaben 0,0482 gr $H_2O$ und 0,3935 gr $CO_2$.

IV. 0,3900 gr gaben zur Brombestimmung 0,43177 gr AgBr.

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|
| C | 49,96 | 50,09 | 50,04 | — |
| H | 2,73 | 2,56 | 2,57 | — |
| Br | — | — | — | 47,11 |

Darnach würde ein Körper $C_{21}H_{13}Br_3$ oder $C_{14}H_{10}Br_2$ vorliegen, für welchen verlangt wird

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C | 49,90 | 49,70 |
| H | 2,47 | 2,95 |
| Br | 47,52 | 46,33 |

Indessen scheint es wahrscheinlicher, dass ein Gemisch von in den Benzolgruppen bromirten Triphenylmethanderivaten, vielleicht $C_{19}H_{13}Br_3$ oder $C_{19}H_{14}Br_2$ vorliegt, für welche sich folgende Werthe berechnen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{19}$ | 47,40 | $C_{19}$ | 56,71 |
| $H_{13}$ | 2,70 | $H_{14}$ | 3,48 |
| $Br_3$ | 49,90 | $Br_2$ | 39,81 |

Bei dem später adoptirten Verfahren gelang es mir, die Bildung dieses Körpers ganz zu vermeiden. Das Triphenylbrommethan $CBr(C_6H_5)_3$ schmilzt bei 152° und wurde bei dieser Reaktion in guten Krystallen erhalten, jedoch in ungenügender Menge, da es fast unmöglich war, dasselbe ohne das vorhergenannte Bromid vom Schmelzpunkt 217°—218° zu bekommen. Durch andere Lösungsmittel die beiden Bromide von einander zu trennen, war nicht möglich, da die Lösungsverhältnisse beider Körper ungemein ähnlich sind. In Alkohol ist zwar das Bromid vom Fp. 217° — 218°

leichter löslich, als das Triphenylbrommethan, jedoch wird das Letztere durch Alkohol in den Triphenylcarbinolaethylaether übergeführt, dessen Schmelzpunkt bei 78° liegt[1]).

Ein weiterer Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: Zu einer bestimmten Menge Triphenylmethan wurde die berechnete Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, auf einmal hinzugefügt, es entwich Bromwasserstoff, namentlich beim Umschütteln, sonst rauchte die Flüssigkeit nur wenig; dieselbe wurde 14 Tage am zerstreuten Tageslichte stehen gelassen; nach dieser Zeit war die Lösung nahezu entfärbt, beim Auskrystallisiren schieden sich Triphenylbrommethan und das Bromid vom Fp. 217° — 218° ab. Beide Methoden waren also zur Gewinnung des Triphenylbrommethans unzweckmässig, und es wurden desshalb Versuche bei höherer Temperatur angestellt, welche weitaus bessere Resultate lieferten. Ein Versuch, bei dem das Triphenylmethan auf 300° im Paraffinbade erhitzt wurde, ergab eine ziemlich gute Ausbeute an Triphenylbrommethan, aber dasselbe war durch Schmieren verunreinigt. Es wurde nun das Triphenylmethan auf 130° im Paraffinbade erhitzt, mit Brom behandelt, wobei die Ausbeute geradezu glänzend war. Die Methode ist folgende: Man erhitzt das Triphenylmethan in einem hohen, nicht zu weiten Glasgefässe im Paraffinbade auf 130°, lässt dann die berechnete Menge Brom durch einen Tropftrichter in kleinen Portionen zufliessen, das Triphenylmethan wird

[1]) Hemilian, Berl. Ber. VII. 1206.

jedesmal entfärbt. Die Bromwasserstoffsäureentwicklung ist äusserst lebhaft; lässt man zuviel Brom zufliessen, so entweicht Brom unabsorbirt und das Aufschäumen der Flüssigkeit wird zu heftig, wodurch leicht Verluste erlitten werden können. Nach ca. einer Stunde ist die ganze Reaktion beendigt, was man daran bemerkt, dass das neugebildete Triphenylbrommethan auszukrystallisiren beginnt, man steigert desshalb die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Triphenylbrommethans und fügt noch etwas Brom hinzu, um sicher zu sein, dass alles Triphenylmethan bromirt ist. Man giesst dann das geschmolzene Bromid in eine Porzellanschale, lässt die Masse unter Umrühren erstarren und stellt dieselbe über Natronkalk in einen Exsiccator zur vollständigen Entfernung der Bromwasserstoffsäure. Raucht das Bromid beim Herausnehmen aus dem Exsiccator nicht mehr und ist dasselbe ganz fest geworden, so krystallisirt man es am Besten aus Schwefelkohlenstoff um, wobei man es in prachtvollen hellgelben, durchsichtigen Krystallen erhält, die aber an der Luft anlaufen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 152°, sie lösen sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Ligroin, am leichtesten in Schwefelkohlenstoff. Das Triphenylbrommethan krystallisirt hexagonal, rhomboedrisch OR. R. $\infty$ P 2 — basische Endfläche, vorzüglich nach Rhomboeder und Säule zweiter Reihe. Die Winkel sind genau 160°.

Herr *Endres,* Assistent am mineralogischen Institut zu Würzburg, hatte die Freundlichkeit die Krystallformen der von mir dargestellten Verbindungen zu bestimmen.

Die Brombestimmung, welche mit Natriumamalgam ausgeführt wurde, ergab von 0,3690 gr Substanz 0,2066 gr Bromsilber.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Br | 24,76% | 24,86% |

Durch diese Methode wurden aus 100 gr Triphenylmethan 130 gr reines Triphenylbrommethan gewonnen.

## Einwirkung von Natracetessigester auf Triphenylbrommethan.

Fester Natracetessigester wurde nach *Harrow's*[1]) Methode dargestellt. Zur Einwirkung wurde ein Molekul festen Natracetetessigesters auf ein Molekul Triphenylbrommethan gebracht; man löst zu diesem Zweck das Triphenylbrommethan in absolutem Aether und fügt es zu dem in Aether suspendirten Natracetessigester. Man erhitzt nun das Ganze 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit ist die Reaction beendigt, auf Zusatz von Wasser gibt eine Probe keine alkalische Reaction mehr. Die anfangs trübe Flüssigkeit ist vollständig klar und gelbroth gefärbt, am Boden des Kolbens findet sich das ausgeschiedene Bromnatrium als rein weisse Masse. Man filtrirt vom Bromnatrium ab, destillirt den überschüssigen Aether ab und lässt krystallisiren. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Aether erhält man wohlausgebildete Krystalle des neuen Esters, welche weiss und durchsichtig sind.

[1]) Dessen Inaug.-Dissert. Würzburg 1878.

Die Mutterlaugen enthalten geringe und wechselnde Mengen von krystallinischen Nebenprodukten deren Schmelzpunkt bei 103° und 209° liegt.

Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 159,5°—160,5°. Der Ester krystallisirt hexagonal und zwar tetardoedrisch OP.R.R d. h. es findet sich eine basische Endfläche mit 2 verschiedenen Rhomboedern vor, nebst einigen tetardoedrischen Flächen. Die zweite Modification des Esters ist hexagonal, tetardoedrisch. Zwei Rhomboeder und tetardoedrische Flächen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3522 gr Substanz, im Vacuum getrocknet gaben 0,1953 gr $H_2O$ und 1,1077 gr $CO_2$.

II. 0,2116 gr Substanz gaben 0,1182 gr $H_2O$ und 0,6667 gr $CO_2$.

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{44}H_{38}O_3$ |
| C | 85,74 | 85,94 | 85,99 |
| H | 6,16 | 6,24 | 6,19 |
| O | — | — | — |

Die Analyse ergab also einen Körper von der Zusammensetzung $C_{41}H_{38}O_3$, es ist dies ein Acetessigester, in dem die beiden reactionsfähigen H-Atome des Acetessigesters durch den Triphenylmethanrest $C(C_6H_5)_3$ zweimal vertreten wären. Ein substituirter Acetessigester, in dem nur ein H-Atom, durch den Triphenylmethanrest vertreten wäre, fordert folgende procentische Zusammensetzung

C = 80,64%
H = 6,45%

entsprechend der Formel

$$C_{25}H_{24}O_3 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-C(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5) \\ | \\ CO.O.C_2H_5. \end{array}$$

Da aber die Analyse 85,84% C im Durchschnitt ergab, so ist kein Zweifel darüber, dass der Körper vom Schmelzpunkt 159,5°—160,5° ein doppelt substituirter Acetessigester ist, dem die Formel $C_{44}H_{38}O_3$ zugehört =

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ (C_6H_5)_3C-C-C(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5. \end{array}$$

Man kann den Process der Bildung dieses β-Hexaphenyl-α-Acetoisobuttersäureaethylesters sich in der Weise denken, dass zunächst nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + Br\ C(C_6H_5)_3 = NaBr + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.C(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5. \end{array}$$

der monosubstituirte Körper entsteht; aus noch unangegriffenem Natriumacetessigester würde dann die Natriumverbindung des neuen Körpers entstehen und dabei Acetessigester regenerirt werden.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ H.C.C(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.C.C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ Na-C-C(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_5. \end{array}$$

Diese Natriumverbindung liefert dann durch Wechselwirkung mit dem noch unveränderten Triphenylbrommethan das Endprodukt der Reaction, den analysirten Ester.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C.Na.C(C_6H_5)_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_3 \end{array} + Br.C(C_6H_5)_3 = NaBr + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C<\begin{array}{l} C(C_6H_5)_3 \\ C(C_6H_5)_3 \end{array} \\ | \\ CO.OC_2H_5. \end{array}$$

Nach der zweiten Gleichung sollte die Hälfte des als Natriumverbindung angewandten Acetessigesters im neutralen Reactionsgemisch, als Acetessigester regenerirt werden; um denselben nachzuweisen, wurden 20 gr Triphenylbrommethan mit 9,2 gr festen Natracetessigester in Reaction gebracht. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Bromnatrium wurde der Aether möglichst vollkommen abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt, bei 110°—150° ging Acetessigester über; von diesem wurde durch wiederholtes Destilliren eine Siedepunkts-Bestimmung gemacht, wobei derselbe bei 181° kochte. Die Menge des innerhalb der eben angegebenen Temperatur aufgefangenen Esters betrug 53% der ganzen in Anwendung gekommenen Menge Acetessigesters, sodass die aufgestellte Gleichung, nach welcher 50% erwartet werden sollten, eine Begründung findet, zumal wenn man bedenkt, dass ein ganz genaues Herausfractioniren des einen Antheils durch einmalige Destillation selbst im Vacuum nicht möglich ist. Nachdem der Acetessigester übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 250°, wo dann ein gelbes

dickflüssiges Oel überging, welches in der Vorlage beim Erkalten erstarrte. Der grösste Theil dieses Oeles ging bei 250°—256° über, der Druck war 50—60 mm. Dieser gelbe krystallinische Körper wurde mit Alkohol ausgezogen und aus absolutem Aether umkrystallisirt. Die Krystalle bildeten wohlausgebildete farblose Nadeln und kleine Täfelchen, welche bei 94°—95° schmelzen, dieselben sind weiss und durchsichtig.

Die Analyse ergab:

I. 0,1072 gr Substanz im Vacuum getrocknet gaben 0,0620 gr $H_2O$ und 0,3659 gr $CO_2$.

II. 0,1017 gr Substanz gaben 0,0603 gr $H_2O$ und 0,3470 gr $CO_2$.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| C | 92,04% | 93,18% |
| H | 6,58% | 6,41%. |

Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt rhombisch, hemimorph $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \bar{P} \infty$ mit brachydiagonalem und makrodiagonalem Flächenpaar, und an dem einen Ende P (Pyramide) an dem andern $\breve{P} \infty$ (Brachydoma). Dieser Kohlenwasserstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol löslich, unlöslich in Alkalien. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er zersetzt, bei längerem Kochen mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 scheint er ein Oxydationsprodukt zu bilden, dessen Schmelzpunkt bei 149° liegt, und welches von Stickstofffrei ist.

Der Versuch, der in der Weise angestellt wurde, dass der Ester vom Schmelzpunkt 159,5°—160,5° bei

gewöhnlichem Druck destillirt wurde, ergab ebenfalls den Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 94°—95°.

Für die sich aus den Analysen zunächst ableitenden Formeln $C_{39}H_{32}$ und $C_{20}H_{18}$ berechnen sich folgende Werthe:

| $C_{39}H_{32}$ | | $C_{20}H_{18}$ | |
|---|---|---|---|
| C | 93,6% | C | 93,03% |
| H | 6,4% | H | 6,97%. |

Nach einer Dampfdichtbestimmung (Verfahren von *Victor Meyer*[1]) scheint die letztere Formel die wahrscheinlichere.

Substanz = 0,1033 gr.
Temperatur = 12,5°.
Barometerstand = 744,5 mm.
Volumen der Luft = 10,4 cc.
Gefundene Dichte = 8,256.

Für $C_{20}H_{18}$ berechnet sich die Dichte auf 8,9; für $C_{39}H_{32}$ auf 17,3. Darnach könnte ein Triphenylaethan

$$C_{20}H_{18} = (C_6H_5)_3C.CH_3$$

vorliegen, für welches auch der Schmelzpunkt 94°—95° zu sprechen scheint.

### Umsetzungsprodukt des β-Hexaphenyl-α-Acetoisobuttersäureaethylesters mit alkoholischem Kali.

Diese Reaktion wurde durch Erhitzen des Esters mit alkoholischem Kali während 5—6 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade ausgeführt. Bei der Neutralisation des überschüssigen Alkalis durch

[1]) Berl. Ber., XI., 2156.

Kohlensäure wurde die Flüssigkeit breiig und dickflüssig. Es wurde filtrirt, der Niederschlag mehrere Male mit Aether ausgezogen, der Aether grösstentheils abdestillirt. Im Rückstand schied sich ein weisser Körper in wohlausgebildeten Krystallen ab, welcher durch Umkrystallisiren aus Aether wiederholt gereinigt wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82°—83°. Dieser Körper ist in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol löslich; die Analyse ergab:

I. 0,1002 gr vacuumtrockener Substanz 0,0638 gr $H_2O$ und 0,3221 gr $CO_2$.

II. 0,1070 gr Substanz gaben 0,071 gr $H_2O$ und 0,3430 gr $CO_2$.

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C | 87,69% | 87,42% |
| H | 7,07% | 7,32% |
| O | — | — |

Hieraus berechnet sich zunächst die Formel ($C_{22}H_{22}O$), welche in procentischer Zusammensetzung verlangt:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|---|---|
| $C_{22}$ | 87,56% | 88,00% |
| $H_{22}$ | 7,18% | 6,65% |
| O | 5,26% | — |

Nach dem Schmelzpunkt zu urtheilen, dürfte dem Körper die einfache Molekularformel zuerkannt werden. Der im Aether unlösliche Theil des Niederschlags wurde in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neu-

tralisirt und eingedampft, der Rückstand zeigte keine organische Substanz.

Das früher erwähnte Filtrat wurde durch Abdestilliren vom Alkohol befreit, der Alkohol auf dem Wasserbade vollständig abgedunstet, und der Rückstand mit Aether ausgezogen, wobei noch geringe Mengen unzersetzten Esters gefunden wurden, was durch den Schmelzpunkt 159° konstatirt wurde. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure neutralisirt, abgedampft und im Rückstand keine organische Substanz mehr nachgewiesen, ausser Essigsäure, welche sich durch ihren Geruch beim Ansäuern bemerklich machte.

Versetzt man den Körper vom Schmelzpunkt 82°—83° mit Chloracetyl, so löst sich derselbe unter geringer Temperaturerhöhung auf, beim Abkühlen jedoch scheidet sich sofort wieder ein krystallinisches Pulver ab; die Salzsäure-Entwicklung ist sehr gering, bei wenigem Erhitzen der Lösung jedoch, entweicht stürmisch Gas.

Dieser krystallinische Körper wurde aus Aether umkrystallisirt, sein Schmelzpunkt liegt bei 97°—98°.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1069 gr Substanz, im Vacuum getrocknet gaben 0,0545 gr $H_2O$ und 0,3526 gr $CO_2$.

II. 0,0966 gr ebenso 0,050 gr $H_2O$ und 0,293 gr $CO_2$.

| | Gefunden | |
|---|---|---|
| | I. | II. |
| C | 83,06% | 82,71% |
| H | 5,66% | 5,75% |

Wenn man die Mutterlauge dieses Körpers mit Wasser zersetzt, so scheidet sich ein zweiter weisser krystallinischer Körper ab, der bei 160°—161° schmilzt.

---

Durch meinen Weggang von Würzburg war ich genöthigt, die Versuche an dieser Stelle abzubrechen, ohne leider die Natur des Verseifungsproductes des oben beschriebenen Acetessigesters aufgeklärt zu haben.

Nach einer Privatmittheilung des Herrn *Allen*, welcher die Fortsetzung der Untersuchung bethätigt, scheint das Verseifungsprodukt, welchem ich die Formel $C_{22}H_{22}O$ zuerkennen zu müssen glaubte, nichts anderes zu sein, als der Aethylaether des Triphenylhydroxymethans $C_{21}H_{20}O$, dessen Schmelzpunkt nicht, wie *Hemilian* angibt, bei 78°, sondern bei 82°—83° liegen soll. Meine Analysen stimmen ebensogut zu der Formel $C_{21}H_{20}O$. Ferner theilt mir Herr *Allen* mit, dass aus diesem Aether mittelst Acetylchlorid ein Acetat erhalten wird, welches bei 97°—98° schmilzt, jedenfalls die Verbindung $C_{19}H_{15}.O.CO.CH_3$, $= C_{21}H_{18}O_2$, für welche meine Analysen des Acetates ganz gut stimmen (berechnet C 83,4, H 5,96; gefunden C 83,06, H 5,7). Dieses Acetat soll durch Wasser leicht in das Carbinol gespalten werden, dessen Schmelzpunkt 160° ja auch mit dem von mir aus dem durch Wasserzusatz erhaltenen Zersetzungsprodukte meines Acetates beobachteten übereinstimmt.

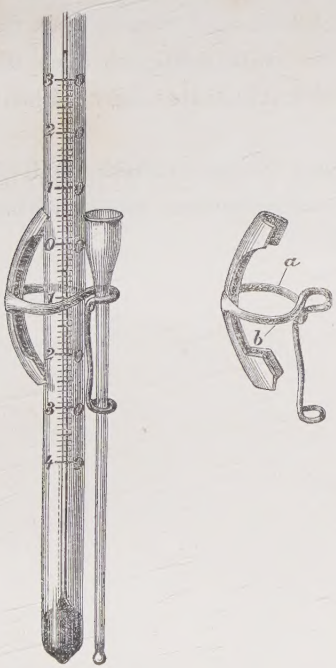
Berücksichtigt man nun, dass als einzige von mir beobachtete Säure, Essigsäure als Verseifungsprodukt des zweifach substituirten Acetessigesters gefunden wurde, so scheint sich der Spaltungsprocess des β-Hexaphenyl-α-Acetoisobuttersäureaethylesters durch alkoholische Kalilösung am einfachsten durch folgendes Schema ausdrücken zu lassen.

$$CH_3.CO.\underset{\displaystyle C_{19}H_{15}}{\overset{\displaystyle C_{19}H_{15}}{C}}\text{-}CO.OC_2H_5 + 2\,KOH + C_2H_5OH = 2\,C_{19}H_{15}O.C_2H_5 + 2\,CH_3COOK.$$

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, dem Herrn Privatdocenten Dr. *Carl Bischoff*, erstem Assistenten am chemischen Laboratorium der Universität Würzburg, für vielfache Hülfe durch Rath und That meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

## Schmelzröhrchenhalter.

Meine sämmtlichen Schmelzpunktbestimmungen wurden mit einem Apparate ausgeführt, der in Nachstehendem seine Beschreibung finden soll.




Der Schmelzröhrchenhalter besteht aus 2 Theilen, aus einem Halter des Thermometers und einem Halter des Schmelzröhrchens.

Am Halter des Thermometers ist eine federnde Platte von der Form einer Klammer aus dünnem Platinblech. Mit den verbreiterten gebogenen Enden legt sich diese Klammer an das Thermometer an und drückt dasselbe an einen Ring, der von der Mitte der Klammer ausgeht. Dieser Ring besteht aus einem dünnen Platindraht, welcher mit der convexen Fläche der Klammer durch Platin vernietet ist und an der andern Seite in zwei verschiedene Arme ausläuft. Der eine untere Arm a endet frei und umfasst den zweiten Theil des Apparates, der das Schmelzröhrchen hält.

Der zweite obere Arm des Ringes b geht unmittelbar in den Halter des Schmelzröhrchens über und ist so construirt, dass er zwei Oesen bildet, eine obere, die von links